

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК ГРНТИ Инв. №
УТВЕРЖДЕНО:
Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
От имени Руководителя организации
<div style="text-align: center;">/ / М.П.</div>

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 5 этапа Государственного контракта № П1348 от 11 июня 2010г. и Дополнению от 05 марта 2011 г. № 1, Дополнению от 29 июня 2011 г. № 2

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.
Проект: Создание новых высокоэффективных среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Создание материалов для топливных элементов и аттестация их физико-химических свойств. Развитие методов экспериментального исследования целевых свойств нестехиометрических оксидов
Руководитель проекта: /Вылков Алексей Ильич (подпись)

Екатеринбург 2012 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ
по Государственному контракту П1348 от 11 июня 2010 на выполнение поисковых
научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

кандидат химических
наук, без ученого звания

_____ Вылков А. И.
подпись, дата

Исполнители темы:

кандидат химических
наук, без ученого звания

_____ Емельянова Ю. В.
подпись, дата

кандидат химических
наук, без ученого звания

_____ Киселев Е. А.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Удилов А. Е.
подпись, дата

Реферат

Отчет 25 с., 2 ч., 12 рис., 0 табл., 0 источн., 0 прил.

Ключевые слова: топливные элементы, твердые электролиты, электроды, сложные оксиды, кислородная нестехиометрия, дефектная структура, парциальное давление кислорода, автоматизация эксперимента

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 5 этапу Государственного контракта № П1348 "Создание новых высокоэффективных среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Создание материалов для топливных элементов и аттестация их физико-химических свойств. Развитие методов экспериментального исследования целевых свойств нестехиометрических оксидов" (шифр "НК-657П") от 11 июня 2010 по направлению "Физическая химия. Электрохимия. Физические методы исследования химических соединений" в рамках мероприятия 1.3.1 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах" , направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий." федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Цель работы – В настоящей работе планируется развить методы экспериментального исследования целевых свойств нестехиометрических оксидов, исследовать физико-химические свойства материалов для топливных элементов, создать и аттестовать новые высокоэффективные среднетемпературные твердооксидные топливные элементы на основе электролитов семейства BIMEVOX.

Методы, использованные при выполнении V этапа по Государственному контракту:

Аттестация твердооксидных топливных элементов исследование стабильности их работы посредством измерения вольтамперных характеристик в зависимости от температуры, времени и использованной топливной системы. Оценка степени превращения топлива при работе топливных элементов посредством определения содержания водорода.

Инструментарий, использованный при выполнении V этапа по Государственному контракту:

1. Оборудование для обработки оксидных материалов: планетарная мельница Pulverizette 7 (Fritch, Германия), камерные и высокотемпературные печи (комн.<T,°C<1600), гидравлический пресс PO3 (Emmevi, Италия). Оригинальные установки для измерения вольтамперных характеристик твердооксидных топливных элементов и исследования стабильности их работы, выполненные на основе электрохимического комплекса производства ООО «Элинс». Генераторы водорода САМ-1 и Спектр, азота ГЧА-18. Газовый хроматограф-квадрупольный масс-спектрометр Perkin Elmer.

Основные результаты: Произведены и аттестованы посредством измерения вольтамперных характеристик твердооксидные топливные элементы на основе электролитов семейства BIMEVOX (электролит – оксид семейства BIMEVOX, катод – перовскитоподобный оксид, анод – металлокермет). Произведена оценка степени превращения топлива при работе топливных элементов. Проведено исследование стабильности их работы в течение длительного времени.

СОДЕРЖАНИЕ

Нормативные ссылки	6#
Обозначения и сокращения	7#
ВВЕДЕНИЕ	8#
1. Аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований	10#
2. Результаты экспериментальных исследований	12#
2.1 Производство твердооксидных топливных элементов на основе электролитов семейства BIMEVOX	12#
2.1.1 Сборка топливного элемента плоского типа на основе электролитов семейства BIMEVOX с высокотемпературным стеклом в качестве герметизирующего агента	12#
2.1.1.1. Конструкция топливного элемента	12#
2.1.1.2. Приготовление стекла	13#
2.1.1.3. Герметизация ячейки	14#
2.2 Аттестация твердооксидных топливных элементов на основе электролитов семейства BIMEVOX	15#
2.2.1. Несимметричная ячейка, загерметизированная высокотемпературным стеклом, алундовая трубка, топливо – водород	15#
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	19#

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 15.101-98 «Система разработки и постановки продукции на производство.

Порядок выполнения научно-исследовательских работ».

ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления».

ГОСТ 7.1-2003 «Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления».

ГОСТ Р 7.0.5-2008 «Библиографическая ссылка».

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

BIMEVOX – твердый раствор состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$;

I – абсолютная интенсивность сигнала на дифрактограмме;

$I, \%$ – относительная интенсивность сигнала на дифрактограмме, выраженная в процентах;

L – длина образца;

x, y – мольные доли компонента;

α, β, γ и γ' – полиморфные модификации ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$;

ВСПС – висмутсодержащие перовскитоподобные соединения ;

КПД – коэффициент полезного действия;

КТР – температурный коэффициент линейного расширения;

ОВР – окислительно-восстановительная реакция;

$p\text{O}_2$ – парциальное давления кислорода;

TOTЭ (SOFC) – твердооксидный топливный элемент (solid oxide fuel cell);

ТЭ – топливный элемент;

ЭДС – электродвижущая сила.

РЗЭ – редкоземельный элемент;

ЩЗЭ – щелочноземельный элемент;

T – температура;

V – объем элементарной ячейки;

a, b, c – параметры элементарной ячейки;

РФА – рентгенофазовый анализ;

R_{Br} – брэгговский фактор сходимости;

R_f – структурный фактор сходимости;

R_p – профильный фактор сходимости;

δ – кислородная нестехиометрия;

Q – коэффициент Зеебека;

$R_{обр}$ – сопротивление образца;

R_e – сопротивление эталонного резистора;

U_s^I – падение напряжения на образце при включенном измерительном токе;;

U_e^I – падение напряжения на эталонном резисторе при включенном измерительном токе;

U_s – падение напряжения на образце при выключенном измерительном токе;

U_e – падение напряжения на эталонном резисторе при выключенном измерительном токе;

r – радиус иона.

ВВЕДЕНИЕ

Нестехиметрические оксиды являются наиболее перспективными как материалы для твердотельных топливных элементов (кислородные электролиты и электродные материалы), полупроницаемых кислородных мембран, катализаторов, высокотемпературных сверхпроводников, магнитные материалы, материалы с эффектом гигантского магнитосопротивления. Целевые свойства этих оксидов (электронная и ионная проводимость, каталитическая активность, коэффициент термического расширения, химическое расширение и др.) во многом определяются их реальной (дефектной) структурой, то есть являются функциями кислородной нестехиометрии, и вследствие этого зависят не только от температуры, но и от парциального давления кислорода окружающей их газовой фазы. Поддержание с высокой точностью широкого диапазона заданных значений парциального давления (фугитивности) кислорода вплоть до $\log(p_{O_2}, \text{атм.}) = -30$ в замкнутом объеме является необходимым условием работы многих типов научно-исследовательского оборудования, предназначенного для изучения свойств материалов на основе нестехиометрических оксидов, а также для получения таких материалов в промышленных и лабораторных условиях. При этом, для автоматического поддержания заданного давления кислорода можно использовать только два серийно производимых неспециализированных решения: вакуумирование и составление газовых смесей требуемого состава. Оба решения, несмотря на их крайне высокую цену, обладают еще несколькими существенными недостатками. Даже лидирующие зарубежные производители вакуумного оборудования не могут серийно выпускать установки герметичность, которых позволит достичь давлений ниже, чем $\log(p_{O_2}, \text{атм.}) = -7$. При реализации второго способа помимо газовых кранов с электронными контролерами требуются баллоны или генераторы следующих сжатых газов: инертные газы, кислород, водород, угарный газ. Это не только неудобно из-за их больших линейных размеров, но и дополнительно предъявляет серьезные требования к технике безопасности. Приборы, предназначенные для автоматического поддержания заданного парциального давления посредством еще одного способа – с помощью электрохимических насоса и датчика на основе твердых электролитов (далее – кислородный насос и датчик), в настоящее время промышленностью не выпускаются.

Химия твердого тела также является фундаментом достижений таких динамично развивающихся отраслей техники как микроэлектроника. Однако же исследователи, работающие в этой области, сталкиваются с недостатком ассортимента средств автоматизации эксперимента. Длительность экспериментов нередко составляет многие месяцы. В настоящее время для измерения физико-химических свойств сложных оксидов,

как правило, используются установки, существующие в единственном экземпляре, зачастую требующее чрезвычайно высоких трудозатрат в связи с отсутствием средств автоматизации эксперимента. Для удовлетворения потребностей исследователей, проводящих экспериментальное изучение нестехиометрических оксидов, специалистами исполнителя ранее был разработан автоматический регулятор парциального давления кислорода Zirconia-318. Регулятор имеет высокую точность поддержания заданного значения давления в широком его диапазоне и множество дополнительных возможностей. Многолетняя эксплуатация регулятора подсказала пути дальнейшей его модернизации и способы создания полностью автоматизированных комплексов, способных экспериментально определять целевые свойства перспективных сложных оксидов в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате исследований, выполненных по 1, 2, 3 и 4 этапам Государственного контракта № П1348 от 11.06.2010г. можно сделать следующие выводы:

1. Проведен обзор научных информационных источников по тематике исследуемой проблемы за период 1999–2009гг., написан аналитический обзор по исследуемой проблеме, включающий обобщение и систематизацию сведений об исследуемой проблеме, описание методов выполнения работы, сравнительную оценку вариантов возможных решений проблемы.

2. На основании анализа и обобщения большого объема зарубежной и отечественной литературы на первом этапе определен перспективный круг объектов с преимущественной ионной и смешанной кислородно-электронной проводимостью для использования их в качестве материалов для создания ТОТЭ; выбран и опробован для синтеза ультраразмерных частиц перовскитоподобных оксидных материалов целый ряд методов.

3. Проведен выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований.

4. Разработан план проведения исследований.

5. Проведены теоретические и экспериментальные исследования с целью уточнения составов материалов твердооксидных топливных элементов.

6. Разработаны методы синтеза материалов для твердооксидных топливных элементов на основе электролитов семейства BIMEVOX через жидкие прекурсоры, что обеспечило возможность получения материалов в мелкодисперсном состоянии. Результаты НИР 1 и 2 этапов опубликованы в 2 тезисах докладов всероссийской конференции с международным участием.

7. Проведена модернизация регуляторов парциального давления Zirconia318. Разработаны алгоритмы, реализующие полностью автоматические измерения общей электропроводности, коэффициента Зеебека и кислородной нестехиометрии, термодинамической стабильности, параметров ионного транспорта и химического расширения изучаемого образца в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. На основе модернизированных регуляторов парциального давления Zirconia318, разработанных алгоритмов и дополнительного оборудования созданы автоматизированные научно-исследовательские комплексы, реализующие измерения общей электропроводности, коэффициента Зеебека и кислородной нестехиометрии,

термодинамической стабильности, параметров ионного транспорта и химического изучаемого образца в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

8. Разработана оптимальная, с точки зрения временных затрат и обеспечиваемой точности, последовательность проведения измерений физико-химических свойств нестехиометрических оксидов при различных температурах и давлениях кислорода.

9. Получены и аттестованы ультрадисперсные порошки материалов для твердооксидных топливных элементов на основе электролитов семейства BIMEVOX (кристаллическая структура, гранулометрический состав, удельная площадь поверхности).

10. Проведено исследование следующих целевых свойств материалов для твердооксидных топливных элементов на основе электролитов семейства BIMEVOX в зависимости от температуры и парциального давления кислорода: общей электропроводности, коэффициента Зеебека и кислородной нестехиометрии, термодинамической стабильности, параметров ионного транспорта и химического расширения. Результаты НИР 3 и 4 этапов опубликованы в журнале Solid State Ionics.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Производство твердооксидных топливных элементов на основе электролитов семейства BIMEVOX

2.1.1 Сборка топливного элемента плоского типа на основе электролитов семейства BIMEVOX с высокотемпературным стеклом в качестве герметизирующего агента

2.1.1.1. Конструкция топливного элемента

Для проведения эксперимента был осуществлён сбор ячейки, реализующей плоскую модель топливного элемента с высокотемпературным стеклом в качестве герметизирующего агента. Электролит 1 (рис. 2.1) в виде таблетки тщательно отшлифовывается наждачной бумагой с обеих сторон. Электродные материалы 3 в виде пасты наносятся вместе с платиновыми контактами 2 на электролит методом окрашивания, с последующим отжигом при 750 °С в течение 1 часа. В качестве электродов для ячейки с высокотемпературным стеклом использовали $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$, основываясь на том, что среди ABO_3 перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$.

Как показано на рис. 2.1. б таблетка крепится таким образом, чтобы верхний электрод (катод) находился в воздушной атмосфере с, а нижний (анод) - в среде топливного газа. Для обеспечения стабильного контакта был сконструирован, как показано на рис. 2.1. а, дополнительный механический прижим.

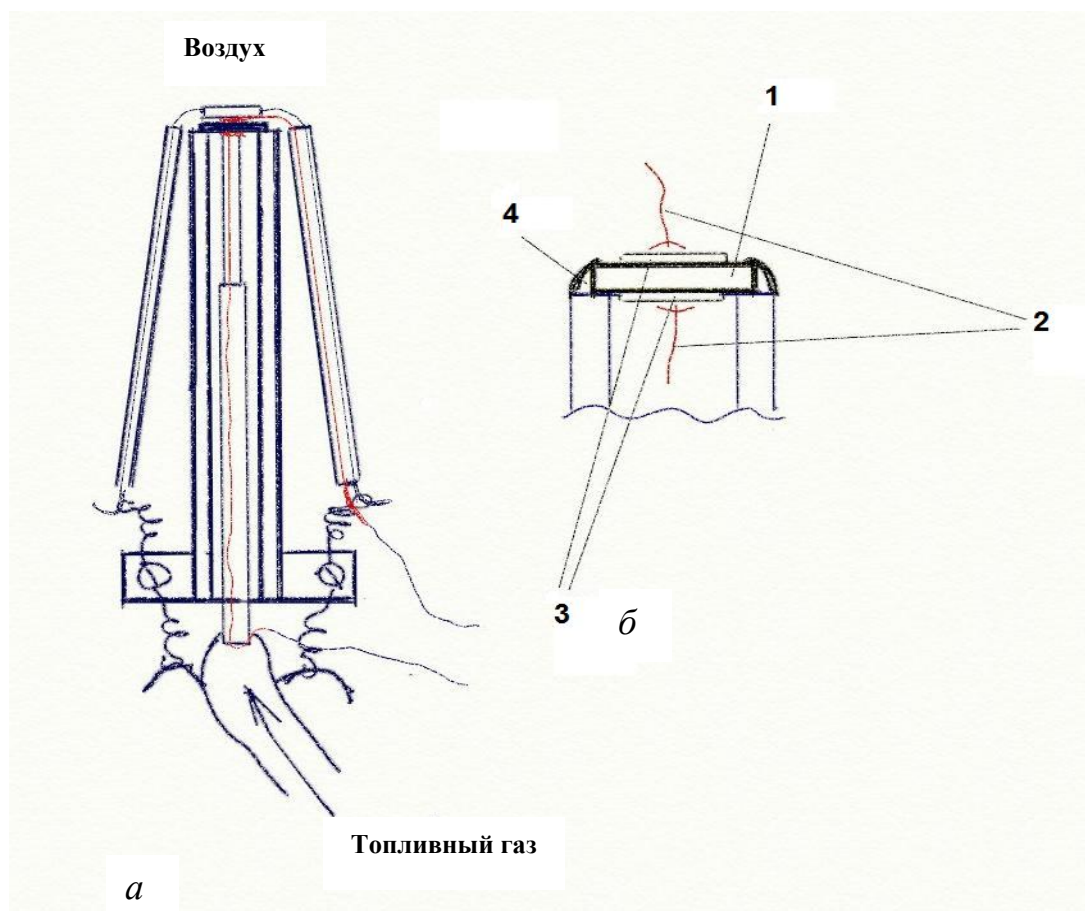


Рис. 2.1. Схема установки для тестирования топливного элемента.

2.1.1.2. Приготовление стекла

На данном этапе работы было использовано неорганическое высокотемпературное стекло $21,5 \text{ SrO} \cdot 43,0 \text{ SiO}_2 \cdot 32,2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3,3 \text{ BIFEVOX}$ (здесь и далее при указании состава высокотемпературного стекла цифрами обозначены мольные проценты компонентов) состав которого был подобран на основе разработанного на этапе 1 стекла состава $20\text{SrO} \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{BIFEVOX}$. Стекло с 10% BIFEVOX при длительных отжигах при температурах более 600°C подвергается перекристаллизации, для предотвращения которой содержание компонента BIFEVOX было уменьшено в три раза.

Стекло состава $21,5 \text{ SrO} \cdot 43,0 \text{ SiO}_2 \cdot 32,2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 3,3 \text{ BIFEVOX}$ было получено смешением порошковых компонентов в заданном соотношении. После чего смесь перетирали в агатовой ступке с добавлением изопропилового спирта. Полученную порошковую смесь расплавили в алундовом тигле при 1300°C . Полученное в результате этого отжига стекло

перетерли в порошок перетирали в агатовой ступке с добавлением изопропилового спирта.

2.1.1.3. Герметизация ячейки

Для закрепления таблетки электролита на алундовой трубке готовили смесь из органического клея с мелкодисперсным высокотемпературным стеклом. Эта смесь наносили на стык трубки и таблетки. Далее ячейка помещалась в печь и нагревалась до 400 °С, с непродолжительной выдержкой при этой температуре, для удаления органической составляющей герметизирующей смеси. Потом ячейка нагревалась до температуры перехода стекла в вязко-текущее состояние (800 °С), на которой производилась выдержка в течение 10 минут, после чего производилась медленное охлаждение (50 °С/ч) до комнатной температуры.

2.2 Аттестация твердооксидных топливных элементов на основе электролитов семейства BIMEVOX

Для снятия вольтамперной характеристики в работе использовался мультиметр Agilent 34401A и магазин сопротивлений МСР-63 класса 0,05. Измерения проводили в интервале рабочих температур от 400 до 700 °С при постоянном потоке топливного газа через ячейку, при этом фиксировали значения напряжения на параллельно подключенном мультиметре в зависимости от значения последовательно подключенного сопротивления, которое меняли в диапазоне от 100 кОм до 100 Ом.

2.2.1. Несимметричная ячейка, загерметизированная высокотемпературным стеклом, алундовая трубка, топливо – водород

Несимметричная ячейка – в данном случае это топливный элемент с катодом $\text{La}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ и Pt анодом. Была проведена оценка работы несимметричной ячейки, сняты вольтамперные характеристики (ВАХ) при непрерывном пропускания водорода через ячейку. Таким образом были получены ВАХ представленные на рис. 2.2-2.3. На рис. 2.4 представлена температурная зависимость максимальной мощности элемента.

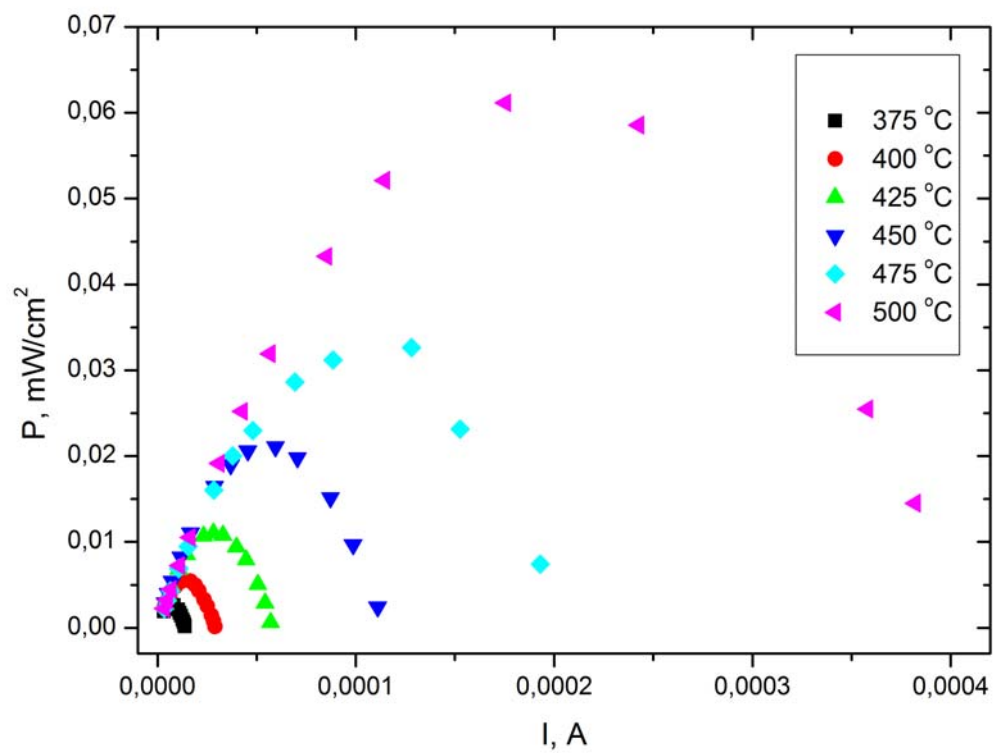


Рис. 2.2. Вольтамперные характеристики несимметричной ячейки планарного типа при различных температурах.

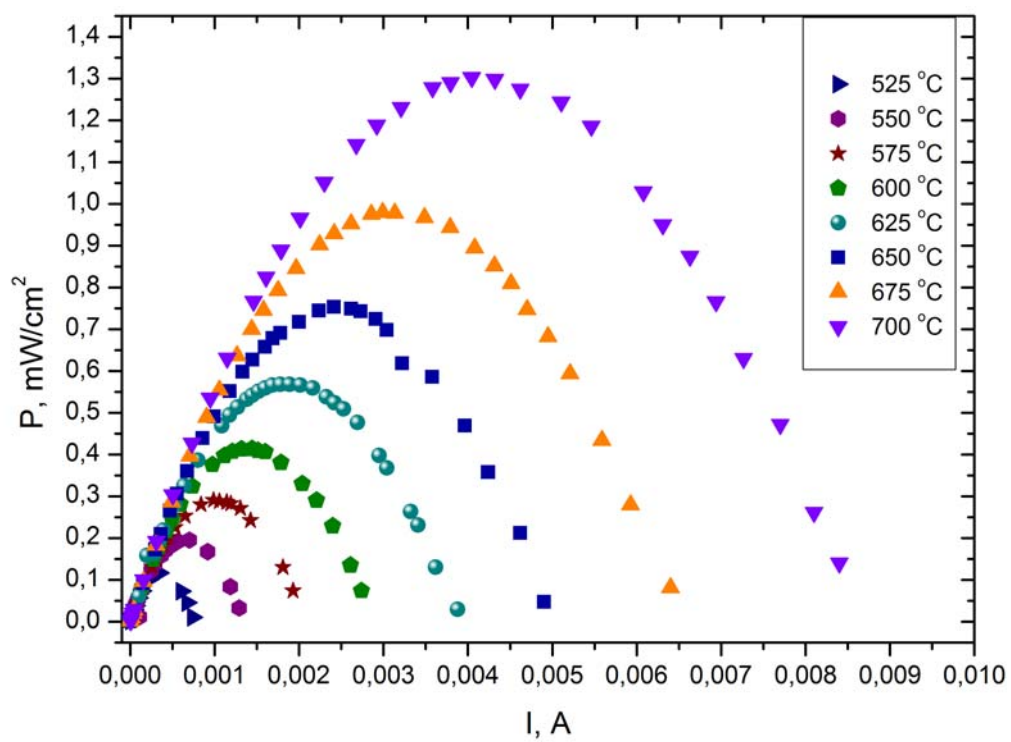


Рис. 2.3. Вольтамперные характеристики несимметричной ячейки планарного типа при различных температурах.

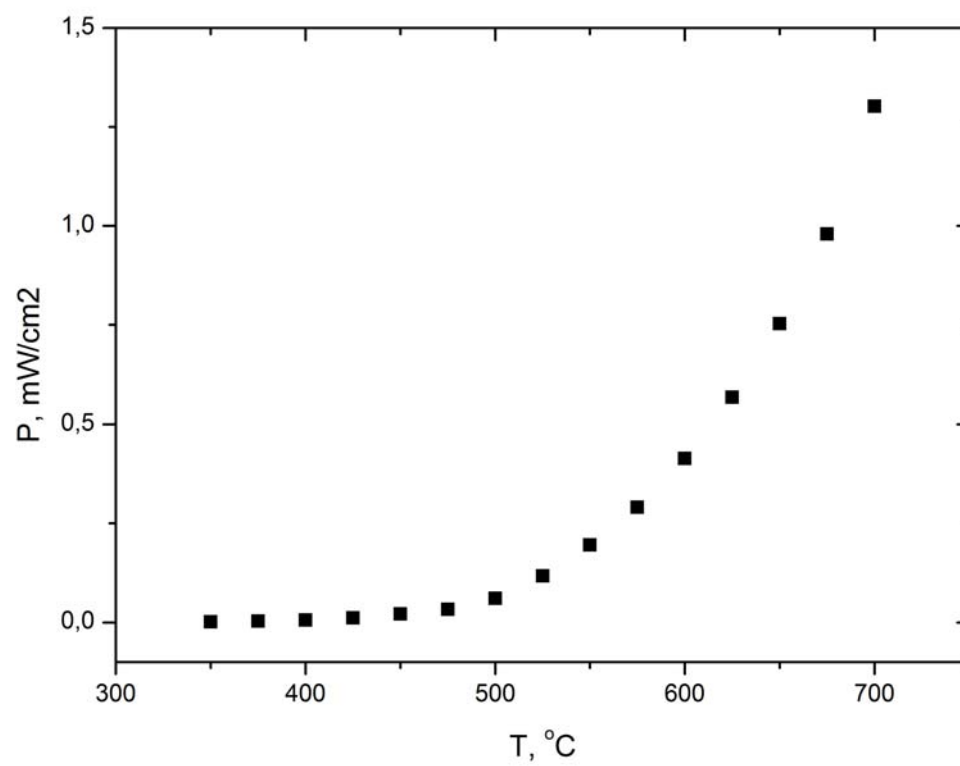


Рис. 2.4. Температурная зависимость максимальной мощности элемента P , мВт/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Произведены и аттестованы посредством измерения вольтамперных характеристик твердооксидные топливные элементы на основе электролитов семейства BIMEVOX (электролит – оксид семейства BIMEVOX, катод – перовскитоподобный оксид, анод – металлокермет).